

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-095808

(43)Date of publication of application : 04.04.2000

(51)Int.Cl.

C08F 4/64
C08F 10/06

(21)Application number : 11-204645

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 19.07.1999

(72)Inventor : KANZAWA MITSUGI
MACHIDA SHUJI
TATSUMI FUMIO

(30)Priority

Priority number : 10210104 Priority date : 24.07.1998 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF PROPYLENE-BASED POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To inexpensively and efficiently produce a polypropylene-based polymer having high melt strain, excellent in moldability and processability and especially suitable for molding of sheet, etc., by (co)polymerizing propylene in the presence of a specific catalyst system.

SOLUTION: Propylene is homopolymerized or copolymerized with a monomer selected from ethylene and a 4-20C α -olefin in the presence of a polymerization catalyst comprising (A) two or more kinds of compounds selected compounds of the group IV of the periodic table having indenyl skeleton and (B) a compound selected from (i) an aluminumoxy compound and (ii) an ionic compound capable of converting to a cation by reacting with the component A to provide the objective polymer in which melt strain MS (g) at 230°C and intrinsic viscosity $[\eta]$ (dl/g) at 135°C in tetralin satisfy the formula: $\log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.68$ and $[\eta]$ is 0.1-15 dl/g. A combination, etc., of Hoechst type zirconium complex with Hoechst type hafnium complex is preferable as the component A.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-95808

(P2000-95808A)

(43) 公開日 平成12年4月4日(2000.4.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード(参考)
C 0 8 F 4/64		C 0 8 F 4/64	
10/06		10/06	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平11-204645	(71) 出願人	000183657 出光石油化学株式会社 東京都港区芝五丁目6番1号
(22) 出願日	平成11年7月19日(1999.7.19)	(72) 発明者	神澤 貢 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
(31) 優先権主張番号	特願平10-210104	(72) 発明者	町田 修司 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
(32) 優先日	平成10年7月24日(1998.7.24)	(72) 発明者	栗 富美男 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 プロピレン系重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 熔融張力が高く、成形加工性に優れ、特に大型ブロー成形や厚物発泡体などの成形に好適に用いられるプロピレン系重合体を、安価に、かつ効率よく製造する方法を提供すること。

【解決手段】 特定のメタロセン系重合触媒の存在下、*

$$\log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.68 \quad (I)$$

の関係を満たし、かつ極限粘度 $[\eta]$ が0.1~15.0デ

*プロピレンを単独重合またはエチレン及び炭素数4~2

0の α -オレフィンからなる群から選ばれた1種以上のモノマーと共重合させて、温度230℃において測定した熔融張力MS(g)とテトラリン溶媒中、温度135℃において測定した極限粘度 $[\eta]$ (デシリットル/g)とが、式(I)

シリットル/gのプロピレン系重合体を製造する。

(2)

特開2000-95808

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) インデニル骨格を有する周期律表4族の遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも二種と、(B) (B-1) アルミニウムオキシ化合物及び(B-2) 上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種とを含有してなる重合触媒の存在下、プロピレンを単*

* 独重合またはエチレン及び炭素数4～20の α -オレフィンからなる群から選ばれた1種以上のモノマーと共重合させることを特徴とする。温度230℃において測定した熔融粘度MS(g)とテトラリン溶媒中、温度135℃において測定した極限粘度 $[\eta]$ (デシリットル/g)とが、式(I)

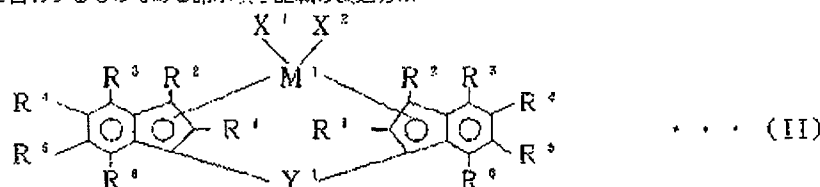
$$\log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.68 \quad (I)$$

の関係を満たし、かつ極限粘度 $[\eta]$ が0.1～15.0デシリットル/gの範囲にあるプロピレン系重合体の製造方法。

【請求項2】 重合触媒が、さらに(C)有機アルミニウム化合物を含有するものである請求項1記載の製造方法

※法。

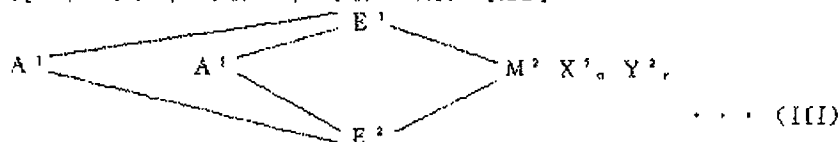
【請求項3】 (A) 成分の遷移金属化合物が、(A-1)一般式(II)【化1】



【式中、R¹～R⁵は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、R¹とR²、R¹とR³及びR²とR⁵のうちの少なくとも一組はたがいに結合して環を形成しており、X¹及びX²はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、Y¹は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR¹¹-、-PR¹²-、-P

★¹¹-、-P(O)R¹¹-、-BR¹¹-又は-AIR¹¹-を示し、R¹¹は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示す。M¹はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示す。】で表される遷移金属化合物、(A-2)上記一般式(II)において、R¹とR²、R¹とR³及びR²とR⁵のいずれの組も環を形成していないインデニル骨格を有する遷移金属化合物及びそれに対応する4, 5, 6, 7-テトラヒドリンデニル骨格を有する遷移金属化合物、並びに(A-3)一般式(III)

★³⁰ 【化2】



【式中、M²はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示し、E¹及びE²はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A¹及びA²を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なってもよく、X¹は結合性の配位子を示し、X¹が複数ある場合、複数のX¹は同じでも異なってもよく、他のX¹、E¹、E²又はY¹と架橋していてもよい。Y¹はルイス塩基を示し、Y¹が複数ある場合、複数のY¹は同じでも異なってもよく、他のY¹、E¹、E²又はX¹と架橋していてもよく、A¹及びA²は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20

のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR¹¹-、-PR¹²-、-P(O)R¹¹-、-BR¹¹-又は-AIR¹¹-を示し、R¹¹は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。qは1～5の整数で $[(M²の原子価)-2]$ を示し、rは0～3の整数を示す。】で表される遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも二種である請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 (A) 成分の遷移金属化合物が、チタン化合物、ジルコニウム化合物及びハフニウム化合物の中から選ばれた少なくとも二種の遷移金属が異なる化合物である請求項1、2又は3記載の製造方法。

(3)

特開2000-95808

3

【請求項5】 (A)成分の遷移金属化合物が、シリコン化合物1.0～99.9モル%を含有するものである請求項4記載の製造方法。

【請求項6】 重合触媒として、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一種が担体に固定されてなる担持触媒を用いる請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項7】 プロピレン系重合体のメルトインデックスが、0.005～1000g/10分であり、該重合体を形成するモノマーがプロピレン70～100モル%とエチレン及び炭素数4～20の α -オレフィンからなる群から選ばれた1種以上のモノマー0～30モル%とからなる請求項1又は2記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はプロピレン系重合体の製造方法に関し、さらに詳しくは、溶融張力が高く、成形加工性に優れ、特に大型ブロー成形、厚物発泡体、シートなどの成形に好適に用いられるプロピレン系重合体を、安価に、かつ効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリプロピレンは、(1)剛性などの機械的強度が高く、そのバランスに優れる、(2)化学的に安定で、耐熱性に優れ、化学薬品などに侵されにくい、(3)高融点で耐熱性に優れる、などの特性を有することから、各種成形体、例えばシート、フィルム、射出成形体などとして、様々な分野において広く用いられている。しかしながら、このポリプロピレンの利用分野をさらに拡大するには、押出成形特性の改良が必要である。すなわち、ポリプロピレンは、溶融押出しの際、溶融張力が小さいため、フローダウンが発生しやすく、大型ブロー成形体を製造するには限界があった。また、成形体の軽量化、断熱性、制振性などの要求が高まり、耐熱性を有するポリプロピレン発泡成形体が望まれているが、従来のポリプロピレンでは、溶融張力が不足し、十分に満足しうる発泡成形体を得ることができないのが実状であった。

【0003】ところで、ポリプロピレンの溶融張力を改良し、溶融加工性を向上させる方法としては、これまで、(1)溶融張力の高い高分子量の高密度ポリエチレンを混合する方法(特開平6-55868号公報)、(2)クロム系触媒によって製造される溶融張力の高い高密度ポリエチレンを混合する方法(特開平8-92438号公報)、(3)一般的な高圧ラジカル重合法により製造される低密度ポリエチレンを混合する方法、

(4)一般的なポリプロピレンに光照射することにより溶融張力を高める方法、(5)一般的なポリプロピレンに架橋剤や過酸化物の存在下、光照射することにより溶*

$$\log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.68 \quad (1)$$

の関係を満たし、かつ極限粘度 $[\eta]$ が0.1～15.0デシリットル/gの範囲にあるプロピレン系重合体の製造

4

* 融張力を高める方法、(6)一般的なポリプロピレンにスチレンなどのラジカル重合性モノマーをグラフトする方法、(7)プロピレンとポリエンを共重合させる方法(特開平5-194778号公報)などが試みられている。

【0004】しかしながら、前記(1)～(3)の方法においては、溶融張力を高める成分の弾性率、強度、耐熱性が不足するため、ポリプロピレン本来の特徴が損なわれるのを免れない。また、前記(4)及び(5)の方法においては、副反応として起こる架橋反応を制御することが困難であって、ゲルの発生により外観不良や機械特性に悪影響が生じる上、成形加工性を任意に制御することに限界があり、制御範囲が狭いという問題がある。さらに、前記(6)の方法においては、ポリプロピレンの化学的安定性が損なわれ、しかもスチレン系のグラフト体では樹脂リサイクル性に問題が生じ、また、前記(7)の方法においては、溶融張力の改良効果が小さく、充分な効果が發揮されない上、ゲルの発生も懸念される。

20 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、溶融張力が高く、成形加工性に優れ、特にシート、大型ブロー成形体や厚物発泡体などの成形に好適に用いられるプロピレン系重合体を、安価に、かつ効率よく製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の触媒系の存在下にプロピレンを単独重合又は他のオレフィン系モノマーと共重合させることにより、溶融張力と極限粘度とが特定の関係にあり、かつ特定の極限粘度を有するプロピレン系重合体を得られ、その目的を達成しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、(A)インデニル骨格を有する周期律表4族の遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも二種と、(B)(B-1)アルミニウムオキシ化合物及び(B-2)上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種と、場合により用いられる(C)有機アルミニウム化合物とを含有してなる重合触媒の存在下、プロピレンを単独重合またはエチレン及び炭素数4～20の α -オレフィンからなる群から選ばれた1種以上のモノマーと共重合させることを特徴とする、温度230℃において測定した溶融張力MS(g)とテトラリン溶媒中、温度135℃において測定した極限粘度 $[\eta]$ (デシリットル/g)とが、式(1)

50 シリットル/gの範囲にあるプロピレン系重合体の製造

(4)

特開2000-95808

5

6

方法を提供するものである。

【0007】

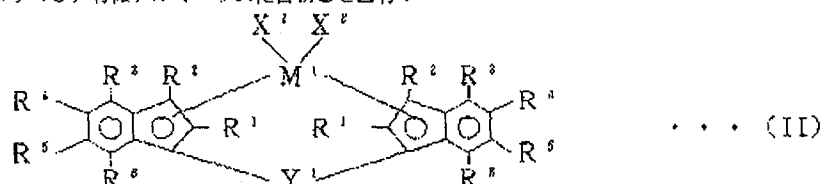
【発明の実施の形態】本発明の方法においては、重合触媒として、(A)インデニル骨格を有する周期律表4族の遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも二種と、(B)(B-1)アルミニウムオキシ化合物及び(B-2)上記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一種と、更に必要により(C)有機アルミニウム化合物とを含有*

*するものが用いられる。上記(A)成分のインデニル骨格を有する周期律表4族の遷移金属化合物の中から選ばれた少なくとも二種としては、例えば下記の(A-1)成分、(A-2)成分及び(A-3)成分の中から選ばれた少なくとも二種を好ましく挙げることができる。

(A-1)成分：(A-1)成分は、一般式(II)

【0008】

【化3】



【0009】〔式中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 及び R^5 と R^6 のうちの少なくとも一組はたがいに結合して環を形成しており、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 Y^1 は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^{11}-$ 、 $-PR^{12}-$ 、 $-P(O)R^{13}-$ 、 $-BR^{14}-$ 又は $-AlR^{15}-$ を示し、 R^{11} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示す。 M' はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示す。〕で表される遷移金属化合物である。

【0010】この遷移金属化合物は、BASf型錯体として知られている化合物である。前記一般式(II)において、 $R^1 \sim R^8$ のうちのハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数1～20の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ヘキシル基などのアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられ、また炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基としては、上記炭化水素基の水素原子の1個以上が適当なハロゲン原子で置換された基が挙げられる。この $R^1 \sim R^8$ は、たがいに同一であっても異なってもよく、また、隣接する基、すなわち R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 及び R^5 と R^6 のうちの少なくとも一組はたがいに結合して環を形成していることが必要である。このうち、立体規則性向上の点から、少なくとも R^1 と R^2 がたがいに結合して環を形成していることが好

ましい。このような環を形成したインデニル基としては、例えば4,5-ベンゾインデニル基、 α -アセナフトインデニル基及びその炭素数1～10のアルキル置換体などを挙げることができる。

【0011】また、 X^1 及び X^2 のうちハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられ、炭素数1～20の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ヘキシル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられる。 X^1 及び X^2 はたがいに同一であっても異なってもよい。一方 Y^1 は二つの配位子を結合する二価の基であって、そのうちの炭素数1～20の二価の炭化水素基としては、例えばメチレン基；ジメチルメチレン基；1,2-エチレン基；ジメチル-1,2-エチレン基；1,4-テトラメチレン基；1,2-シクロプロピレン基などのアルキレン基、ジフェニルメチレン基などのアリールアルキレン基などが挙げられ、炭素数1～20の二価のハロゲン含有炭化水素基としては、例えばクロロエチレン基、クロロメチレン基などが挙げられる。また、二価の珪素含有基としては、例えばメチルシリレン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などが挙げられる。さらに、ゲルマニウム含有基、スズ含有基としては、上記珪素含有基において、珪素をゲルマニウム、スズに変換した基を挙げることができる。なお、 Y^1 で結合されている二つの配位子は通常同一であるが、場合により異なってもよい。

【0012】この(A-1)成分の一般式(II)で表される遷移金属化合物としては、立体規則性向上の点からラセミ体であることが好ましく、例えば、特開平6-184179号公報、特開平6-345809号公報などに記載されている化合物を挙げることができる。具体例としては、 rac -ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)-ジルコニ

(5)

特開2000-95808

7

8

ウムジクロリド、*rac*-フェニルメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-エタンジイル-ビス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-ブタンジイル-ビス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシランジイル-ビス-1-(4,5-ベンゾインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル- α -メチル- α -アセナフトインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-フェニルメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル- α -アセナフトインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリドなどのベンゾインデン型又はアセナフトインデン型化合物、及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものなどを挙げることができる。このうち、立体規則性向上の点から、少なくとも2位が置換基であることが好ましい。

(A-2)成分:

【0013】(A-2)成分は、前記一般式(II)において、 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 及び R^5 と R^6 のいずれの組も環を形成していないインデンル骨格を有する遷移金属化合物又はそれに対応する4,5,6,7-テトラヒドロインデンル骨格を有する遷移金属化合物である。この遷移金属化合物は、ヘキスト型錯体として知られている化合物である。この(A-2)成分の遷移金属化合物としては、BAS F型と同様にラセミ体であることが好ましく、例えば、特開平4-268308号公報、同5-306304号公報、同6-100579号公報、同6-157661号公報、同7-149815号公報、同7-188318号公報、同7-258321号公報などに記載されている化合物を挙げることができる。

【0014】具体例としては、ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4-フェニルインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4-(1-ナフチル)インデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-エチル-4-フェニルインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-エチル-4-(1-ナフチル)インデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4-フェニルインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4-(1-ナフチル)インデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシランジイル-ビス-1-(2-エチル-4-フェニルインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシランジイル-ビス-1-(2-エチル-4-(1-ナフチル)インデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド

ドなどのアリール置換体、*rac*-ジメチルシリレン-ビス-1-(2-メチル-4-エチルインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス-1-(2-メチル-4-イソプロピルインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス-1-(2-メチル-4-第三ブチルインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-フェニルメチルシリレン-ビス-1-(2-メチル-4-イソプロピルインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス-1-(2-エチル-4-メチルインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス-1-(2,4-ジメチルインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス-1-(2-メチル-4-エチルインデン-1-イル)-ジルコニウムジメチルなどの2,4-位置換体、*rac*-ジメチルシリレン-ビス-1-(4,7-ジメチルインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-1,2-エタンジイル-ビス-1-(2-メチル-4,7-ジメチルインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス-1-(3,4,7-トリメチルインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-1,2-エタンジイル-ビス-1-(4,7-ジメチルインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-1,2-ブタンジイル-ビス-1-(4,7-ジメチルインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリドなどの4,7-位、2,4,7-位又は3,4,7-位置換体、ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-1,2-エタンジイル-ビス-1-(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジフェニルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-フェニルメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4,6-ジイソプロピルインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシランジイル-ビス-1-(2,4,6-トリメチルインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリドなどの2,4,6-位置換体、*rac*-ジメチルシランジイル-ビス-1-(2,5,6-トリメチルインデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリドなどの2,5,6-位置換体、*rac*-ジメチルシリレン-ビス-(2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-エチレン-ビス-(2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデン-1-イル)-ジルコニウムジクロリド、*rac*-ジメチルシリレン-ビス-

(6)

特開2000-95808

9

10

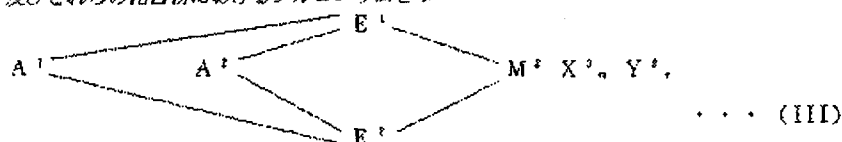
(2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)-ジルコニウムジメチル, rac-エチレン-ビス(2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)-ジルコニウムジメチル, rac-エチレン-ビス-(4, 7-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)-ジルコニウムジクロリドなどの4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル化合物など、及びこれらの化合物におけるジルコニウムを*

*チタン又はハフニウムに置換したものなどを挙げることができる。このうち、立体規則性向上の点から、少なくとも4位が置換基であることが好ましく、少なくとも2, 4位が置換基であることがさらに好ましい。

(A-3)成分: (A-3)成分は、一般式(III)

[0015]

[化4]



[0016] [式中、Mはチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示し、E¹及びE²はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A¹及びA²を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なってもよく、X¹はσ結合性の配位子を示し、X¹が複数ある場合、複数のX¹は同じでも異なってもよく、他のX²、E¹、E²又はY¹と架橋していてもよい。Y¹はルイス塩基を示し、Y¹が複数ある場合、複数のY¹は同じでも異なってもよく、他のY²、E¹、E²又はX²と架橋していてもよく、A¹及びA²は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-Se-、-NR¹¹-、-PR¹¹-、-P(O)R¹¹-、-BR¹¹-又は-AIR¹¹-を示し、R¹¹は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。qは1~5の整数で〔(M¹の原子価)-2〕を示し、rは0~3の整数を示す。〕で表される遷移金属化合物(以下、二重架橋型錯体と称することがある。)である。

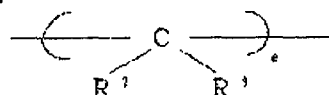
[0017] 前記一般式(III)において、M¹はチタン、ジルコニウム又はハフニウムを示す。E¹及びE²は上述のようにそれぞれ、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基(-N<)、ホスフィド基(-P<)、炭化水素基(>CR-、>C<)&及び珪素含有基[>SiR-、>Si<] (但し、Rは水素または炭素数1~20の炭化水素基あるいはヘテロ原子含有基である)の中から選ばれた配位子を示し、A¹及びA²を介して架橋構造を形成している。また、E¹及びE²はたがいに同一

でも異なってもよい。このE¹及びE²としては、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。

[0018] また、X¹で示されるσ結合性配位子の具体例としては、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリールオキシ基、炭素数1~20のアミド基、炭素数1~20の珪素含有基、炭素数1~20のホスフィド基、炭素数1~20のスルフィド基、炭素数1~20のアシル基などが挙げられる。このX¹が複数ある場合、複数のX¹は同じでも異なってもよく、他のX²、E¹、E²又はY¹と架橋していてもよい。一方、Y¹で示されるルイス塩基の具体例としては、アミン類、エーテル類、ホスフィン類、チオエーテル類などを挙げることができる。このY¹が複数ある場合、複数のY¹は同じでも異なってもよく、他のY²やE¹、E²又はX²と架橋していてもよい。次に、A¹及びA²で示される架橋基のうち、少なくとも一つは炭素数1以上の炭化水素基からなる架橋基であることが好ましい。このような架橋基としては、例えば一般式

[0019]

[化5]



[0020] (R¹及びR²はそれぞれ水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基で、それらはたがいに同一でも異なってもよく、またたがいに結合して環構造を形成していてもよい。eは1~4の整数を示す。)で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1, 2-シクロヘキシレン基、ビニリデン基(CH₂=C=)などを挙げることができる。これらの中で、メチレン基、エチレン基及びイソプロピリデン基が好適である。このA¹及びA²は、たがいに同一でも異なってもよい。こ

(8)

特開2000-95808

13

ル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン)
 (2, 2'-メチレン)-ビス(インデニル) ジルコニ
 ウムジクロリド、(1, 1'-メチレン) (2, 2'-
 イソプロピリデン)-ビス(インデニル) ジルコニウム
 ジクロリド、(1, 2'-メチレン) (2, 1'-イソ
 プロピリデン)-ビス(インデニル) ジルコニウムジク
 ロリド、(1, 1'-イソプロピリデン) (2, 2'-
 メチレン)-ビス(インデニル) ジルコニウムジクロリ
 ド、(1, 1'-メチレン) (2, 2'-メチレン)
 (3-メチルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジ
 エニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロ
 ピリデン) (2, 2'-イソプロピリデン) (3-メ
 チルシクロペンタジエニル) (シクロペンタジエニル)
 ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-プロピリデン)
 (2, 2'-プロピリデン) (3-メチルシクロペンタ
 ジエニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジク
 ロリド、(1, 1'-エチレン) (2, 2'-メチレ
 ン)-ビス(3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコ
 ニウムジクロリド、(1, 1'-メチレン) (2, 2'-
 エチレン)-ビス(3-メチルシクロペンタジエニ
 ル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イソプロピ
 リデン) (2, 2'-エチレン)-ビス(3-メチルシ
 クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1,
 1'-エチレン) (2, 2'-イソプロピリデン)-ビ
 ス(3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジ
 クロリド、(1, 1'-メチレン) (2, 2'-メチレ
 ン)-ビス(3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコ
 ニウムジクロリド、(1, 1'-メチレン) (2, 2'-
 イソプロピリデン)-ビス(3-メチルシクロペンタ
 ジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イソ
 プロピリデン) (2, 2'-イソプロピリデン)-ビス
 (3-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジク
 ロリド、(1, 1'-エチレン) (2, 2'-メチレ
 ン)-ビス(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)
 ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-エチレン)
 (2, 2'-イソプロピリデン)-ビス(3, 4-ジメ
 チルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、
 (1, 1'-メチレン) (2, 2'-メチレン)-ビス
 (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウ
 ムジクロリド、(1, 1'-メチレン) (2, 2'-イ
 ソプロピリデン)-ビス(3, 4-ジメチルシクロペン
 タジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 1'-イ
 ソプロピリデン) (2, 2'-イソプロピリデン)-ビス
 (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニ
 ウムジクロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 2'-
 メチレン)-ビス(3-メチルシクロペンタジエニル)
 ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-エチレン)
 (2, 1'-イソプロピリデン)-ビス(3-メチルシ
 クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1,
 2'-メチレン) (2, 1'-メチレン)-ビス(3-

14

メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリ
 ド、(1, 2'-メチレン) (2, 1'-イソプロピリ
 デン)-ビス(3-メチルシクロペンタジエニル) ジル
 コニウムジクロリド、(1, 2'-イソプロピリデン)
 (2, 1'-イソプロピリデン)-ビス(3-メチルシ
 クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、(1,
 2'-エチレン) (2, 1'-メチレン)-ビス(3,
 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジク
 ロリド、(1, 2'-エチレン) (2, 1'-イソプロ
 ピリデン)-ビス(3, 4-ジメチルシクロペンタジエ
 ニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-メチレ
 ン) (2, 1'-メチレン)-ビス(3, 4-ジメチル
 シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、
 (1, 2'-メチレン) (2, 1'-イソプロピリデ
 ン)-ビス(3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル)
 ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-イソプロピリデ
 ン) (2, 1'-イソプロピリデン)-ビス(3, 4-
 ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ
 リド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメ
 チルシリレン) ビスインデニルジルコニウムジクロリド
 など及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン
 又はハフニウムに置換したものを挙げることができる。
 もちろんこれらに限定されるものではない。また、他の
 族又はランタノイド系列の金属元素の類似化合物であっ
 てもよい。

【0024】本発明における重合触媒においては、

(A) 成分の遷移金属化合物として、好ましくは、前記
 (A-1) 成分(BASF型錯体)、(A-2) 成分
 (ヘキスト型錯体) 及び(A-3) 成分(二重架橋型錯
 体) の中から選ばれた少なくとも二種が用いられるが、
 この場合、特に、ジルコニウム化合物と他の遷移金属化
 合物との組み合わせが好適であり、ジルコニウム化合物
 とハフニウム化合物の組合せがさらに好適である。

【0025】このような組合わせの好適な例としては、
 ヘキスト型ジルコニウム錯体-ヘキスト型ハフニウム錯
 体、BASF型ジルコニウム錯体-BASF型ハフニウ
 ム錯体、ヘキスト型ジルコニウム錯体-BASF型ハフ
 ニウム錯体、BASF型ジルコニウム錯体-ヘキスト型
 ハフニウム錯体、BASF型ジルコニウム錯体-二重架
 橋型ハフニウム錯体、ヘキスト型ジルコニウム錯体-二
 重架橋型ハフニウム錯体、二重架橋型ジルコニウム錯
 体-BASF型ハフニウム錯体、二重架橋型ジルコニウ
 ム錯体-ヘキスト型ハフニウム錯体などが挙げられ
 る。

【0026】(A) 成分の遷移金属化合物として、ジル
 コニウム化合物と他の遷移金属化合物との組合わせを用
 いた場合、混合遷移金属化合物中のジルコニウム化合物
 の含有量は、好ましくは1.0~99.9モル%、より好まし
 くは5.0~99.0モル%、さらに好ましくは25.0~9

(9)

特開2000-95808

15

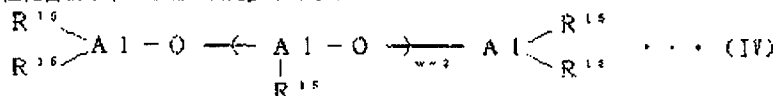
16

5.0モル%, 特に好ましくは50.0〜99.0モル%の範囲である。本発明における重合触媒においては、(B)成分として、(B-1)アルミニウムオキシ化合物及び(B-2)前記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物の中から選ばれた少なくとも一*

*種が用いられる。上記(B-1)成分のアルミニウムオキシ化合物としては、一般式(IV)

【0027】

【化7】

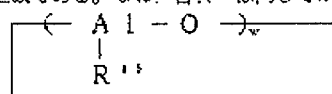


【0028】(式中、R¹⁵は炭素数1〜20、好ましくは1〜12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基などの炭化水素基あるいはハロゲン原子を示し、wは平均重合度を示し、通常2〜50、好ましくは2〜40の整数である。なお、各R¹⁵は同じで*

10*も異なってもよい。)で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式(V)

【0029】

【化8】



... (V)

【0030】(式中、R¹⁵及びwは前記一般式(IV)におけるものと同じである。)で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に従って反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応★

★させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。なお、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

【0031】これらのアルミニウムオキシ化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。一方、(B-2)成分としては、前記遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物であれば、いずれのものでも使用できるが、特に効率的に重合活性点を形成できるなどの点から、次の一般式(VI)、(VII)

$$\left(\left[\text{L}^1 - \text{R}^{16} \right]^+ \right)_a \left(\left[\text{Z}^2 \right]^- \right)_b \cdots \cdots \text{(VI)}$$

$$\left(\left[\text{L}^1 \right]^+ \right)_a \left(\left[\text{Z}^2 \right]^- \right)_b \cdots \cdots \text{(VII)}$$

(ただし、L¹はM¹、R¹⁶R¹⁷M²、R¹⁷、C又はR¹⁸M²である。)

【(VI)、(VII)式中、L¹はルイス塩基、[Z²]⁻は、非配位性アニオン[Z²]⁻又は[Z²]⁻。ここで

[Z²]⁻は複数の基が元素に結合したアニオン。すなわち[M¹G³G⁴...G^f]⁻(ここで、M¹は周期律表第5〜15族元素、好ましくは周期律表第13〜15族元素を示す。G³〜G^fはそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1〜20のアルキル基、炭素数2〜40のジアルキルアミノ基、炭素数1〜20のアルコキシ基、炭素数6〜20のアリール基、炭素数6〜20のアリールオキシ基、炭素数7〜40のアルキルアリール基、炭素数7〜40のアリールアルキル基、炭素数1〜20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1〜20のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数2〜20のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。G³〜G^fのうち2つ以上が環を形成していてもよい。fは[(中心金属M¹の原子価)+1]の整数を示す。)、[Z²]⁻は、酸解離定数の逆数の対数(pK_a)が-1.0以下のプレ

ンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよい。また、R¹⁶は水素原子、炭素数1〜20のアルキル基、炭素数6〜20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、R¹⁷及びR¹⁸はそれぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、R¹⁹は炭素数1〜20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。R²⁰はテトラフェニルボルフィリン、フタロシアンニンなどの大環状配位子を示す。hは[L¹-R¹⁶]⁺、[L¹]⁺のイオン価数で1〜3の整数、aは1以上の整数、b=(h×a)である。M¹は、周期律表第1〜3、11〜13、17族元素を含むものであり、M²は、周期律表第7〜12族元素を示す。)で表されるものを好適に使用することができる。

【0032】ここで、L¹の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチ

(10)

特開2000-95808

17

ルアミン、N-メチルアニリン、ジフェニルアミン、N、N-ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、p-ブromo-N、N-ジメチルアニリン、p-ニトロ-N、N-ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げることができる。

【0033】R¹⁰の具体例としては水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリメチル基などを挙げることができる。R¹¹、R¹²の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げることができる。R¹³の具体例としては、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基などを挙げることができる。R¹⁴の具体例としてはテトラフェニルボルフィン、フタロシアン、アリル、メタリルなどを挙げることができる。また、M¹の具体例としては、Li、Na、K、Ag、Cu、Br、I、Csなどを挙げることができる。M²の具体例としては、Mn、Fe、Co、Ni、Znなどを挙げることができる。

【0034】また、[Z¹]⁻、すなわち[M¹G¹G²...Gⁿ]⁻において、M¹の具体例としてはB、Al、Si、P、As、Sbなど、好ましくはB及びAlが挙げられる。また、G¹、G²...Gⁿの具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、n-ブトキシ基、フェノキシ基など、炭化水素基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-オクチル基、n-エイコシル基、フェニル基、p-トリル基、ベンジル基、4-tert-ブチルフェニル基、3、5-ジメチルフェニル基など、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヘテロ原子含有炭化水素基としてp-フルオロフェニル基、3、5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3、4、5-トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3、5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基など、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキサシルアンチモン基、ジフェニル碲素などが挙げられる。

【0035】また、非配位性のアニオンすなわちpKaが-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基[Z²]⁻の具体例としてはトリフルオロメタンスルホン酸アニオン(CF₃SO₃)⁻、ビス(トリフルオロメタンスルホ

18

ニル)メチルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)ベンジルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド、過塩素酸アニオン(CF₃CO₂)⁻、トリフルオロ酢酸アニオン(CF₃CO₂)⁻、ヘキサフルオロアンチモンアニオン(SbF₆)⁻、フルオロスルホン酸アニオン(FSO₃)⁻、クロロスルホン酸アニオン(ClSO₃)⁻、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化アンチモン(FSO₃/SbF₅)⁻、フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化砒素(FSO₃/AsF₅)⁻、トリフルオロメタンスルホン酸/5-フッ化アンチモン(CF₃SO₃/SbF₅)⁻などを挙げることができる。

【0036】このような(B-2)成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ-n-ブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ-n-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラ-n-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ジメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリメチルアニリニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジルピリジニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチル(4-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルホスホニウム、テトラキス[ビス(3、5-ジトリフルオロメチル)フェニル]硼酸ジメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸

(11)

特開2000-95808

19

フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸テトラフェニルボルフィリンマンガン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸フェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（1, 1'-ジメチルフェロセニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ナトリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラフェニルボルフィリンマンガン、テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロ硼素酸銀、過塩素酸銀、トリフルオロ酢酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀などを挙げることができる。

【0037】この（B-2）成分である、該（A）成分の遷移金属化合物と反応してカチオンに変換しうるイオン性化合物は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせて用いてもよい。本発明における重合触媒においては、この（B）成分として、（B-1）成分のみを用いてもよいし、（B-2）成分のみを用いてもよく、また、（B-1）成分と（B-2）成分とを組み合わせ用いてもよい。さらに、本発明における重合触媒は、前記の（A）成分及び（B）成分を主成分として含有するものであってもよいし、また、（A）成分、（B）成分及び（C）有機アルミニウム化合物を主成分として含有するものであってもよい。

【0038】ここで、（C）成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式（VIII）



（式中、 R^{12} は炭素数1～10のアルキル基、Qは水素原子、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン原子を示し、 ν は1～3の整数である）で示される化合物が用いられる。前記一般式（VIII）で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

【0039】この重合触媒における（A）触媒成分と（B）触媒成分との使用割合は、（B）触媒成分として（B-1）化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは1:1～1:10⁶、より好ましくは1:10～1:10⁸の範囲が望ましく、上記範囲を逸脱する場合は、

29

単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また（B-2）化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは10:1～1:100、より好ましくは2:1～1:10の範囲が望ましい。この範囲を逸脱する場合は単位重量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。また、（A）触媒成分と所望により用いられる（C）触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは1:1～1:20000、より好ましくは1:5～1:2000、さらに好ましくは1:10～1:1000の範囲が望ましい。該（C）触媒成分を用いることにより、遷移金属あたりの重合活性を向上させることができるが、あまり多い場合、特に上記範囲を逸脱する場合は有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、また少ない場合は十分な触媒活性が得られず、好ましくない場合がある。

【0040】本発明においては、各触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特にモルホロジー制御の点から無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。無機酸化物担体としては、具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 、やこれらの混合物、例えばシリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、グラスファイバーなどが挙げられる。これらの中では、特に SiO_2 または Al_2O_3 が好ましい。なお、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などを含有してもよい。

【0041】一方、上記以外の担体として、 $MgCl_2$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ などのマグネシウム化合物などで代表される一般式 $MgR^{13}_xX^1_y$ で表されるマグネシウム化合物やその錯塩などを挙げることができる。ここで、 R^{13} は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基又は炭素数6～20のアリール基、 X^1 はハロゲン原子又は炭素数1～20のアルキル基を示し、 x は0～2、 y は0～2であり、かつ $x+y=2$ である。 R^{13} 及び X^1 はそれぞれ同一でもよく、また異なってもよい。また、有機担体としては、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、置換ポリスチレン、ポリアリレートなどの重合体やスターチ、カーボンなどを挙げることができる。本発明において用いられる担体としては、 $MgCl_2$ 、 $MgCl(OC_2H_5)$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 などが好ましい。また担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常1～300 μm 、好ましくは10～200 μm 、より好ましくは20～100 μm である。粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し高密度の低下やホッ

(12)

特開2000-95808

21

22

パーの詰まりの原因になる。また、担体の比表面積は、通常 $1 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は通常 $0.1 \sim 5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、好ましくは $0.3 \sim 3 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。

【0042】比表面積又は細孔容積のいずれかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。なお、比表面積及び細孔容積は、例えばBET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる。

(J. Am. Chem. Soc., 第60巻, 第309ページ(1983年)参照)。さらに、上記担体は、通常 $150 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $200 \sim 800^\circ\text{C}$ で焼成して用いることが望ましい。触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、(A)触媒成分及び(10) (B)触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは(A)触媒成分及び(B)触媒成分の両方を担持させるのが、モルホロジー制御、気相重合などプロセスへの適用性などの点から望ましい。

【0043】該担体に、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば①(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、②担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理したのち、不活性溶媒中で(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と混合する方法、③担体と(A)成分又は(B)成分あるいはその両方と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、④(A)成分又は(B)成分を担体に担持させたのち、(B)成分又は(A)成分と混合する方法、⑤(A)成分と(B)成分との接触反応物を担体と混合する方法、⑥(A)成分と(B)成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法などを用いることができる。なお、上記④、⑤及び⑥の反応において、(C)成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

【0044】このようにして得られた触媒は、いったん溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよく、そのまま重合に用いてもよい。また、本発明においては、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。例えば(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と担体とさらに必要により(20) 前記(C)成分の有機アルミニウム化合物を加え、プロピレンを常圧 $\sim 20 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 加えて、 $-20 \sim 20^\circ\text{C}$ で1分 ~ 2 時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いることができる。

【0045】本発明においては、前記化合物(B-1)成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは $1:0.5 \sim 1:1000$ 、より好ましくは $1:1 \sim 1:50$ とするのが望ましく、(B-2)成分と担体との使用割合は、重量比で好ましくは $1:5 \sim 1:10000$ 、より好ましくは $1:10 \sim 1:500$ とするのが望ましい。

触媒成分(B)として二種以上を混合して用いる場合は、各(B)成分と担体との使用割合が重量比で上記範囲内にあることが望ましい。また、(A)成分と担体との使用割合は、重量比で、好ましくは $1:5 \sim 1:10000$ 、より好ましくは $1:10 \sim 1:500$ とするのが望ましい。

【0046】該(B)成分[(B-1)成分、(B-2)成分]と担体との使用割合、又は(A)成分と担体との使用割合が上記範囲を逸脱すると、活性が低下することがある。このようにして調製された本発明で用いる重合触媒の平均粒径は、通常 $2 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、比表面積は、通常 $20 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ である。平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、 $200 \mu\text{m}$ を超えると重合体中の粗大粒子が増大することがある。比表面積が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると活性が低下することがあり、 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると重合体の嵩密度が低下することがある。また、この重合触媒において、担体 100 g 中の遷移金属量は、通常 $0.05 \sim 10 \text{ g}$ 、特に $0.1 \sim 2 \text{ g}$ であることが好ましい。遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。このように担体に担持することによって工業的に有利な高い嵩密度と優れた粒径分布を有するプロピレン系重合体を得ることができる。

【0047】本発明のプロピレン系重合体は、前記重合触媒の存在下、プロピレンを単独重合またはエチレン及び炭素数4 ~ 20 の α -オレフィンからなる群から選ばれた1種以上のモノマー(以下、コモノマーと記す。)と共に重合させて得られたものであるが、炭素数4 ~ 20 の α -オレフィンとしては、例えばブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、3-メチルブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1、ドデセン-1、テトラデセン-1、ヘキサデセン-1、オクタデセン-1、エイコセン-1などが挙げられる。プロピレン系重合体中のコモノマー含有量は $0 \sim 30$ モル%の範囲内で、射出成形体、押出し成形体、フィルム成形体等の成形体に要求される物性に応じて決定される。具体的な物性としては例えば、弾性率、衝撃強度、透明性等であり、これらの物性値を要求される値とするため上記範囲でコモノマー含有量を決定する。尚、コモノマー含有量の制御は、使用するコモノマーのプロピレンに対する使用割合を変化させる定法により可能である。

【0048】本発明のプロピレン系重合体の製造方法においては、前記重合触媒の存在下、プロピレンを単独でまたはコモノマーと共に重合させるが、重合形式としては、回分式、連続式のいずれであってもよく、また、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法などの中から、任意の方法を採用することができる。プロピレンとコモノマーとの共重合体の構造としては、ラン

(13)

特開2000-95808

23

ダム共重合体とブロック共重合体とがあり、ランダム共重合体は、最初からプロピレンとモノマーとを反応系内に存在させて共重合させることにより得られる。一方、ブロック共重合体は、先ずプロピレンの単独重合を行い、同一反応系内または、他の反応槽へ移送し、引き続いてプロピレンとモノマーとの共重合を行うことにより得られるが、この場合、共重合部のプロピレン/モノマーのモル比は通常、99/1ないし40/60であり、共重合体全体での単独重合部/共重合部の重量比は通常、99/1ないし50/50である。また、ブロック共重合体には、同一反応系内で、先ずプロピレンとモノマーとの共重合を行い、引き続いてモノマーの使用比率を変更して共重合を行うことにより得られる、ランダムブロック共重合体も含まれる。ブロック共重合体の場合は、何れの構造であっても、モノマーの含有量が30モル%を超えない範囲で製造される。

【0049】スラリー重合又は溶液重合を実施する場合に使用する重合溶媒としては、例えばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロロベンゼン、シクロメタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。これらの溶媒は単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。重合条件については、重合温度は、通常-50〜200℃、好ましくは-20〜150℃、より好ましくは0〜120℃の範囲である。重合圧力は、通常0〜200kg/cm²G、好ましくは0.1〜150kg/cm²G、より好ましくは0.2〜100kg/cm²Gの範囲である。また、重合時間は、通常、10秒〜5時間、好ましくは30秒〜3時間、より好ましくは1分〜2時間の範囲である。さらに、重合触媒の使用量は、原料モノマー/前記(A)成分モル比が、好ましくは1〜10³、より好ましくは100〜10⁴となるように選ぶのが有利である。 *

$$\log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.68 \quad \dots (I)$$

の関係を満たし、かつ極限粘度 $[\eta]$ が0.1〜15.0デシリットル/gの範囲にあることが必要である。

【0052】 $\log MS$ が「 $3.17 \times \log [\eta] - 0.68$ 」の値より小さい場合には、溶融加工性に劣り、本発明の目的が達せられない。溶融加工性の面から、好ましくは

$$\log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.57$$

より好ましくは

$$\log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.46$$

更に好ましくは

$$\log MS \geq 3.17 \times \log [\eta] - 0.35$$

である。なお、前記溶融張力 MS は、東洋精機社製キャピログラフを用い、下記の条件で測定した値である。

24

*【0050】生成するプロピレン系重合体の極限粘度の制御（分子量の制御）は、重合触媒の各成分の使用割合や重合触媒の使用量、重合温度、重合圧力などを、前記範囲で適宜選定することにより、行うことができる。また、極限粘度の制御には、水素を添加することが常用されているが、本発明の方法においては水素を添加しないことが好ましい。水素を添加すると、成形加工性が低下することがある。本発明の方法で得られたプロピレン系重合体はアタクチック、アイソタクチック、シンジオタクチックのいずれのものであってもよいが、特にアイソタクチックのものが好ましい。このアイソタクチックプロピレン系重合体の場合、融点は通常80℃以上、好ましくは90℃以上、より好ましくは110℃以上、さらに好ましくは115〜167℃の範囲である。なお、この融点は、下記の方法により測定した値である。すなわち、示差走査型熱計【セイコー電子工業（株）製、DSC200型】を用い、室温から10℃/分の速度で200℃まで昇温し、200℃で3分間保持したのち、10℃/分で30℃まで降温する。30℃で5分間保持したのち、10℃/分で昇温し、その際に現れる融解ピークの温度を融点とする。このプロピレン系重合体は、メルトインデックス MI が0.005〜1000g/10分の範囲にあるものが好ましい。この MI が0.005g/10分未満では溶融流動性が不充分であり、1000g/10分を超えると機械物性が著しく低下し、好ましくない。溶融流動性及び機械物性のバランスなどの面から、より好ましい MI は0.01〜800g/10分の範囲であり、特に0.05〜600g/10分の範囲が好ましい。なお、この MI は、ASTM D1238-T65に準拠し、温度230℃、荷重2.16kgの条件で測定した値である。

【0051】次に、このプロピレン系重合体は、温度230℃において測定した溶融張力 MS （g）と、テトラリン溶媒中、温度135℃において測定した極限粘度 $[\eta]$ （デシリットル/g）とが、式（I）

キャピラリー : 直径2.095mm、長さ8.0mm、流入角90度
シリンダー径 : 9.0mm
シリンダー押出速度 : 10mm/分
巻き取り速度 : 3.14m/分
温度 : 230℃

【0053】また、極限粘度 $[\eta]$ が0.1デシリットル/g未満では溶融加工性に劣るとともに、機械的強度が不充分であり、また15.0デシリットル/gを超えると溶融粘度が高く、溶融加工性が低下する。溶融加工性及び機械的強度のバランスなどの面から、この $[\eta]$ としては、0.4〜10.0デシリットル/gが好ましく、特に0.6〜6.0デシリットル/gの範囲が好ましい。さら

(14)

特開2000-95808

25

に、このプロピレン系重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法で測定したポリエチレン換算の重畳平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n が、1.4～3.0の範囲にあるものが好ましい。

【0054】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

調製例1

シリカ担持メチルアルミノキサン n -ヘプタン懸濁液の調製

SiO_2 （フジシリ社製、商品名：P-10）27.1gを200℃で2時間減圧乾燥処理し、乾燥シリカ25.9gを得た。この乾燥シリカをドライアイス/メタノール浴で-78℃に冷却したトルエン400ミリリットル中に投入し、攪拌しながら、これに1.5モル/リットルのメチルアルミノキサントルエン溶液145.5ミリリットルを1.0時間かけて滴下ロートにより滴下した。この状態で4.0時間放置したのち、-78℃から20℃まで6.0時間で昇温し、さらにこの状態で4.0時間放置した。その後、20℃から80℃まで1.0時間で昇温し、80℃で4.0時間放置することにより、シリカとメチルアルミノキサンとの反応を完了させた。

【0055】この懸濁液を60℃でろ過し、得られた固形物を60℃にて、400ミリリットルのトルエンで2回、さらに60℃にて、400ミリリットルの n -ヘキサンで2回洗浄を実施した。洗浄後の固形物を60℃で4.0時間減圧乾燥処理することにより、シリカ担持メチルアルミノキサン33.69gを得た。メチルアルミノキサンの担持量は23.12重量%であった。このようにして得られたシリカ担持メチルアルミノキサン全量に、 n -ヘプタンを加えて全容量を500ミリリットルとし、メチルアルミノキサン濃度0.27モル/リットルの懸濁液を調製した。

【0056】調製例2

シリカ担持メタロセン触媒1の調製

調製例1で得られたシリカ担持メチルアルミノキサン懸濁液7.41ミリリットル（メチルアルミノキサン2.0ミリモル）を、乾燥窒素置換容器に採取し、 n -ヘプタン20ミリリットルを加えて攪拌した。この懸濁液に、遷移金属化合物として、 rac -(1,2'-エチレン)-(2,1'-エチレン)-ビス（インデニル）ハフニウムジクロリド[$rac-Et_2(Ind)_2HfCl_2$]のトルエン溶液2.0マイクロモル及び rac -ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド[$rac-Me_2Si(2-Me-4,5-BenzInd)_2ZrCl_2$]のトルエン溶液2.0マイクロモルを添加し、室温で0.5時間攪拌した。その後、攪拌を停止し、

26

固体触媒成分を沈降させ、沈降した固体触媒成分が赤色であり、溶液は無色透明であることを確認した。このようにして、シリカ担持メタロセン触媒1を調製した。

【0057】調製例3

シリカ担持メタロセン触媒2の調製

調製例2において、 $rac-Me_2Si(2-Me-4,5-BenzInd)_2ZrCl_2$ の代わりに、 rac -ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド[$rac-Me_2Si(2-Me-PhInd)_2ZrCl_2$]を用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタロセン触媒2を調製した。

調製例4

シリカ担持メタロセン触媒3の調製

調製例2において、 $rac-Me_2Si(2-Me-4,5-BenzInd)_2ZrCl_2$ の代わりに、 rac -(1,2'-エチレン)-(2,1'-エチレン)-ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド[$rac-Et_2(Ind)_2ZrCl_2$]を用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタロセン触媒3を調製した。

【0058】調製例5

シリカ担持メタロセン触媒4の調製

調製例2において、 $rac-Et_2(Ind)_2HfCl_2$ の代わりに、 rac -ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ハフニウムジクロリド[$rac-Me_2Si(2-Me-4-PhInd)_2HfCl_2$]を用い、かつ $rac-Me_2Si(2-Me-4,5-BenzInd)_2ZrCl_2$ の代わりに、 rac -ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド[$rac-Me_2Si(2-Me-4-PhInd)_2ZrCl_2$]を用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタロセン触媒4を調製した。

調製例6

シリカ担持メタロセン触媒5の調製

調製例2において、 $rac-Et_2(Ind)_2HfCl_2$ の代わりに、 rac -ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ハフニウムジクロリド[$rac-Me_2Si(2-Me-4,5-BenzInd)_2HfCl_2$]を用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタロセン触媒5を調製した。

【0059】調製例7

シリカ担持メタロセン触媒6の調製

調製例2において、 $rac-Et_2(Ind)_2HfCl_2$ の代わりに、 rac -ジメチルシランジイル-ビス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ハフニウムジクロリド[$rac-Me_2Si(2-Me-$

(15)

特開2000-95808

27

28

4, 5-Benzind), HfCl_2]を用い、かつ $\text{rac-Me}_2\text{Si} (2\text{-Me-4, 5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2$ の代わりに、 $\text{rac-ジメチルシランジイルービス-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド} [\text{rac-Me}_2\text{Si} (2\text{-Me-4-Phind})_2\text{ZrCl}_2]$ を用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタロセン触媒6を調製した。

調製例8

シリカ担持メタロセン触媒7の調製

調製例2において、遷移金属化合物として、 $\text{rac-ジメチルシランジイルービス-1-(2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロリド} [\text{rac-Me}_2\text{Si} (2\text{-Me-4, 5-Benzind})_2\text{ZrCl}_2]$ のみを用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタロセン触媒7を調製した。

【0060】調製例9

シリカ担持メタロセン触媒8の調製

調製例2において、遷移金属化合物として、 $\text{rac-ジメチルシランジイルービス-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド} [\text{rac-Me}_2\text{Si} (2\text{-Me-4-Phind})_2\text{ZrCl}_2]$ のみを用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタロセン触媒8を調製した。

調製例10

シリカ担持メタロセン触媒9の調製

調製例2において、遷移金属化合物として、 $\text{rac-(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド} [\text{rac-Et} (Ind)_2\text{ZrCl}_2]$ のみを用いた以外は、調製例2と同様にしてシリカ担持メタロセン触媒9を調製した。

【0061】調製例11

シリカ担持メタロセン触媒10の調製

調製例1で得られたシリカ担持メチルアルミノキサン懸

濁液をメチルアルミノキサン相当で0.8ミリモル、乾燥窒素置換容器に採取した。これに乾燥窒素雰囲気下、 n -ヘプタン20ミリリットルを加えて懸持した。この懸濁液に、遷移金属化合物として、 $\text{rac-ジメチルシランジイルービス-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド}$ を5マイクロモル及び $\text{rac-(1, 2'-エチレン)(2, 1'-エチレン)-ビス(インデニル)ハフニウムジクロリド}$ を2マイクロモルのトルエン溶液を添加し、室温で30分間懸持した。このようにして、シリカ担持メタロセン触媒10を調製した。

【0062】実施例1

攪拌装置付き1.4リットルステンレス製耐圧オートクレーブを80℃に加熱し、十分に減圧乾燥したのち、乾燥窒素で大気圧に戻し、室温まで降温した。このオートクレーブに、乾燥窒素気流下、乾燥脱酸素 n -ヘプタン400ミリリットルと、トリイソブチルアルミニウム（トルエン溶液）0.7ミリモルを投入し、500rpmで攪拌を開始し、50℃まで5分で昇温したのち、さらに5分間懸持した。これに、調製例2で調製したシリカ担持メタロセン触媒1を投入し、60℃まで昇温したのち、プロピレン7.0kg/cm²Gで連続的に供給し、2.0時間重合を実施した。反応終了後、少量のメタノールで触媒を失活し、ろ過乾燥処理してポリプロピレン40.13gを得た。このポリプロピレンについて、メルトインデックスMI、極限粘度[η]、熔融張力MS、融点Tmを明細書本文に記載した方法に従って求め、評価した。結果を反応条件と共に第1表に示す。

【0063】実施例2～7及び比較例1～3

実施例1において、第1表に示すシリカ担持メタロセン触媒を用い、第1表に示す反応条件にてプロピレンの重合を行った。得られたポリプロピレンの評価結果を第1表に示す。

【0064】

【表1】

(16)

特開2000-95808

29

30

第 1 表-1

		反 応 条 件			
		シリカ担持メタロセン触媒		圧 力	温 度
		極 類	遷移金属成分	(kg/cm ² G)	(°C)
実 施 例	1	触媒 1	A-1-Zr A-3-Hf	7.0	60
	2	触媒 2	A-2-Zr A-3-Hf	7.0	70
	3	触媒 3	A-3-Zr A-3-Hf	7.0	50
	4	触媒 4	A-2-Zr A-2-Hf	7.0	60
	5	触媒 5	A-1-Zr A-1-Hf	7.0	60
	6	触媒 6	A-2-Zr A-1-Hf	7.0	60
	7	触媒 6	A-2-Zr A-1-Hf	7.0	70
比 較 例	1	触媒 7	A-1-Zr	7.0	60
	2	触媒 8	A-2-Zr	7.0	60
	3	触媒 9	A-3-Zr	7.0	50

【0065】〔注〕

A-1-Zr: rac-ジメチルシランジイル-ビス
-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジル
コニウムジクロリド

A-1-Hf: rac-ジメチルシランジイル-ビス
-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ハフ
ニウムジクロリド

A-2-Zr: rac-ジメチルシランジイル-ビス
-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコ
ニウムジクロリド

A-2-Hf: rac-ジメチルシランジイル-ビス
-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ハフニ
ウムジクロリド

A-3-Zr: rac-(1,2'-エチレン)
(2,1'-エチレン)-ビス(インデニル)ジルコ
ニウムジクロリド

A-3-Hf: rac-(1,2'-エチレン)
(2,1'-エチレン)-ビス(インデニル)ハフニウ
ムジクロリド

【0066】

〔表2〕

第 1 表-2

		ポ リ プ ロ ピ レ ン			
		収 量	MI	(η)	T _m
		(g)	(g/10分)	(dl/g)	(°C)
実 施 例	1	40.13	2.09	2.19	144.9
	2	182.3	0.48	2.79	149.1
	3	16.7	1.61	2.08	135.7
	4	220.8	0.77	2.65	148.3
	5	61.5	4.11	2.02	145.7
	6	68.8	0.24	3.01	148.0
	7	76.0	0.02	2.80	148.4
比 較 例	1	35.4	4.11	2.02	145.6
	2	192.8	0.30	3.24	147.6
	3	15.1	1.98	1.89	135.5

【0067】

〔表3〕

31

第 1 表-3

		ポリプロピレン		
		MS (g)	log MS	A
実 施 例	1	2.8	0.447	0.399
	2	6.5	0.813	0.733
	3	4.3	0.633	0.328
	4	5.3	0.724	0.562
	5	2.0	0.301	0.288
	6	8.0	0.903	0.837
	7	6.8	0.829	0.737
比 較 例	1	0.4	-0.398	0.288
	2	5.4	0.732	0.938
	3	0.6	-0.222	0.916

【0068】〔注〕 $A = 3.17 \times \log [\eta] - 0.68$

【0069】実施例8

攪拌装置付き1.6リットルステンレス製耐圧オートクレーブを80℃に加熱し、充分に減圧乾燥したのち、乾燥室素で大気圧に戻し、室温まで降温した。このオートクレーブに、乾燥室素雰囲気下、乾燥脱酸素したn-ヘキサン400ミリリットルとトリイソブチルアルミニウム0.5ミリモルを投入し、500rpmで攪拌を開始し、

(17)

特開2000-95808

32

10分間この状態を保持した。次に反応温度を55℃とし、プロピレンを3.1ノルマルリットル/分、エチレンを0.15ノルマルリットル/分の流量でオートクレーブに流入させ、圧力が7.5kg/cm²Gとなるよう調整し、モノマーを流通させた。これに、調製例11で調製したシリカ担持メタロセン触媒10を全量、触媒投入ラインからオートクレーブ内に導入し、共重合を開始した。重合圧力、重合温度が設定値となるよう制御しつつ、60分間重合を実施した後、モノマーの供給を停止し、未反応ガスを脱圧により除去し、メタノールに反応混合物を投入し、ろ過により、プロピレン/エチレン共重合体を回収した。乾燥後の共重合体の収量は115gであった。この共重合体の極限粘度 $[\eta]$ は1.50dl/g、融点 T_m は135℃、メルトインデックスMIは9.2g/10分、溶融張力MSは1.8gであり、NMR解析で得られたエチレン含有量は1.5モル%であった。また、 $A = 3.17 \log [\eta] - 0.68$ の値は-0.122であり、 $\log MS$ は0.255であった。

【0070】

【発明の効果】本発明によれば、溶融張力が高く、成形加工性に優れ、発泡成形、シート成形、ブロー成形などに適用でき、特に大型ブロー成形や厚物発泡体などの成形に好適に用いられるプロピレン系重合体を、安価に、かつ効率よく製造することができる。